

L. Momot, Ya. Mykhalionok, L. Vretik, E. Nikolaeva, A. Burban

MAKING OF HYDROPHOBIC MEMBRANES ON BASIS OF POLY(BUTYLMETHACRYLATE) DERIVATIVES, MODIFIED BY UV-ILLUMINATION AND RESEARCH OF THEIR PROPERTIES

High molecular copolymer of butylmethacrylate with 5 % content of photoactive monomer methyl-(4-methacryloxy)-benzoate suitable for forming of membranes was synthesized. It was investigated the influence of UV-illumination on the morphology of the tapes surface, made from this copolymer and found out changes in the structure of their surfaces which can be tied with Fries photorearrangement in photosensible links. By the method of phases inversion was formed the hydrophobic membranes on the basis of copolymer compositions of vinylidene fluoride from tetrafluoroethylene and butylmethacrylate with methyl-(4-methacryloxy)-benzoate and their modification was carried out by UV-illumination. It was rotined that under the action of ultraviolet the productivity of membranes is increased in 1,5–2,8 times depending on composition of pouring solution.

Keywords: hydrophobic membranes, polymeric compositions, copolymers vinylidene fluoride wsth tetrafluoroethylene and butylmethacrylate with methyl-(4-methacryloxy)-benzoate, photochemical modification, Fries photorearrangement.

Матеріал надійшов 10.02.2014

УДК 542.816:66.081

Вакулюк П. В., Петрук В. В., Філатова Д. М., Сергійчук І. А., Бурбан А. Ф.

ОТРИМАННЯ ФЛУОРОВМІСНИХ МЕМБРАН ДЛЯ ОЧИСТКИ ШАХТНИХ ВОД МЕТОДОМ МЕМБРАННОЇ ДИСТИЛЯЦІЇ

Розроблено методики отримання гідрофобних мембран на основі флуоровмісних полімерів для очищення висококонцентрованих модельних розчинів шахтних вод із застосуванням методів контактної мембранної дистиляції та мембранної дистиляції з повітряним прошарком.

Ключові слова: флуоровмісні мембрани, мембранна дистиляція, шахтні води, метод інверсії фаз, формування мембран.

Щорічний викид шахтних вод у ґрунтові води викликає замулення, засолення і закислення водойм. Враховуючи особливості шахтних вод (висока мінералізація та мультикомпонетність) одним із методів демінералізації може бути мембранна дистиляція (МД) [1]. Це єдиний мембранний процес, в якому мембрана не бере безпосередньої участі в процесі розділення, а виконує роль бар'єра між двома фазами. Селективність процесу цілком визначається рівнова-

гою рідина – пара, яка при цьому встановилася. Тому це метод, який дозволяє отримати фільтрат високої чистоти та сконцентрувати компоненти початкового розчину. Рівень знесолення води при мембранній дистиляції може бути значно вищий, ніж при застосуванні інших мембранних методів [2; 3]. Продуктивність МД майже не залежить від концентрації розчинених речовин у широкому діапазоні концентрацій, що важливо при очистці шахтних вод, оскільки концентрація

їх компонентів змінюється залежно від глибини відбору проби. Окрім того, можливість використання відпрацьованого тепла, оборотної води підприємств та/або альтернативних джерел енергії, таких як сонячна і геотермальна, та поєднання мембранної дистиляції з іншими процесами в інтегрованих системах, робить цю технологію перспективною у промислових масштабах [4; 5; 6]. До того ж, більш низькі робочі температури, ніж у звичайній дистиляції, відсутність робочого тиску, на відміну від баромембранних процесів, можливість концентрування розчинів нелетких органічних і неорганічних речовин до концентрацій близьких до межі їх розчинності, дають змогу для широкого застосування цього методу [7; 8]. Полімери, які використовуються для одержання мембран для МД, повинні бути хімічно інертними, мати низьку теплопровідність і високу гідрофобність. Останнім часом різні наукові дослідження були зосереджені на виробництві як плоских, так і порожнисто-волоконних мембран спеціально для процесу мембранної дистиляції [9]. Нині політетрафлуоретилен (ПТФЕ), поліпропілен (ПП) та полівініліденфлуорид (ПВДФ) є найбільш популярними та доступними гідрофобними мембранними матеріалами. Серед цих трьох полімерів лише ПВДФ можна використовувати для отримання асиметричних мембран за допомогою методу інверсії фаз [10]. Крім того, ПВДФ має високу хімічну стійкість, особливо окислювальну, й розчиняється в звичайних апротонних органічних розчинниках при температурах нижче 60 °С [11]. А такі кополімери, як полівініліденфлуорид-гексафлуоропропілен (ПВДФ-ГФП) і полівініліденфторид-тетрафторетилен (ПВДФ-ТФЕ) використовують для формування плоских та порожнисто-волоконних мембранно-дистиляційних мембран методом інверсії фаз. Кополімер ПВДФ-ГФП є вельми перспективним матеріалом для отримання мембран [12]. У порівнянні з ПВДФ, кополімер ПВДФ-ГФП є більш гідрофобним, за рахунок вищого вмісту фтору у зв'язку з додаванням груп ГФП має більш високу розчинність, нижчу кристалічність, меншу температуру склування і більше вільного об'єму в зв'язку з включенням аморфної фази ГФП у блоки вініліденфлуориду [13; 14].

Метою нашої роботи було розроблення методики отримання гідрофобних мембран на основі флуоровмісних полімерів для очищення концентрованих модельних розчинів шахтних вод із застосуванням методів контактної мембранної дистиляції та мембранної дистиляції з повітряним прошарком.

Матеріали та методи

Було використано мембрани із флуоровмісних полімерів, як промислові, так і сформовані методом інверсії фаз [8]. Для формування мембран використали кополімер вініліденфлуориду та тетрафлуороетилену $[-CF_2-CF_2-]_n-[-CH_2-CF_2-]_m$ марки Ф-42Л (НПО «Пластполимер», Росія) та кополімер вініліденфлуориду з гексафлуоропропіленом $[(CF_2-CF_2-CF_2-)_n-CF_2-CH_2-]_m$ марки Ф-62 (НПО «Пластполимер», Росія) без додаткового очищення. Як розчинник використано диметилформамід $H(CO)N(CH_3)_2$ (ДМФА) "Sigma". Як промислові мембрани: МФФК-3 (МИФИЛ, Білорусія) та PVDF UV-150T Nadir. Формування мембран проводили у такій послідовності: 1) розчинення полімеру; 2) вакуумне фільтрування розчину полімеру; 3) дегазація розчину полімеру; 4) полив розчину полімеру (товщина шару 0,3 мм) на скло за допомогою формувального ножа (Elcometer 3570 Micrometric Aluminium Film Applicators Elcometer); 5) часткове випаровування розчинника з поверхні полімерного розчину протягом 0–5 хв; 6) занурення скла з шаром полімерного розчину в осаджувальну ванну (етап коагуляції) на 5 хвилин при температурі від 278 до 293 К. Як осаджувач використовували дистильовану воду.

Для дослідження продуктивності й селективності сформованих та промислових мембран методом мембранної дистиляції використовували лабораторні установки з повітряним прошарком (УМДП) та контактної мембранної дистиляції (УМДК). В установці УМДП (рис. 1) мембранна комірка складається з двох камер, розділених гідрофобною мікропористою мембраною з площею робочої поверхні 7,1•10⁻³ м². Розташування мембрани в апараті горизонтальне, при цьому гаряча камера знаходиться над мембраною.

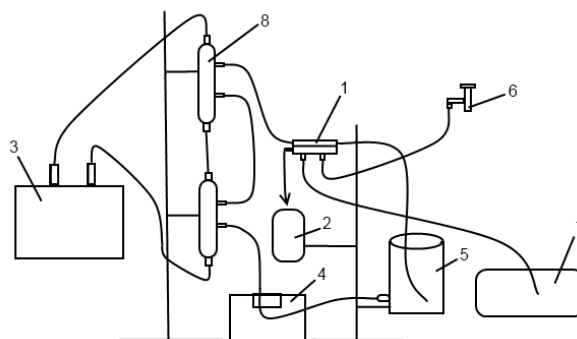


Рис. 1. Мембранно-дистиляційна установка УМДП:

- 1 – мембранна комірка; 2 – ємність для пермеату;
- 3 – термостат; 4 – перистальтичний насос;
- 5 – ємність для початкового розчину; 6 – кран;
- 7 – злив; 8 – теплообмінник

Циркуляція розчинів відбувалася (гаряча камера – резервуар із початковим розчином та холодна камера – приймальний резервуар) за допомогою перистальтичного насосу. Температуру гарячої камери підтримували в межах 60–90 °С за допомогою термостата. Камеру з повітряним прошарком охолоджували водопровідною водою, температура якої становила 5 °С. В установці УМДК (рис. 2) мембранна комірка складається з двох камер, розділених гідрофобною мікропористою мембраною з площею робочої поверхні $7,1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$. Розташування мембрани також горизонтальне, та гаряча камера знаходиться над мембраною.

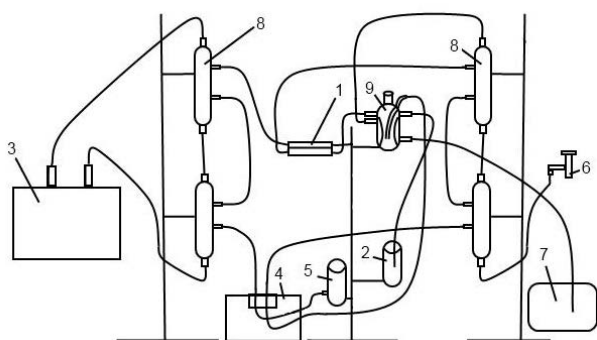


Рис. 2. Мембранно-дистиляційна установка УМДК:
1 – мембранна комірка; 2 – ємність для пермеату;
3 – термостат; 4 – перистальтичний насос; 5 – ємність для початкового розчину; 6 – кран; 7 – злив;
8 – теплообмінник; 9 – розподільча ємність

Циркуляція розчинів відбувалася (гаряча камера – резервуар із початковим розчином та холодна камера – приймальний резервуар з дистильованою водою) за допомогою перистальтичного насосу. Температуру гарячої камери змінювали в межах 60–90 °С за допомогою термостата. Камеру з дистилатом охолоджували водопровідною водою, яку закачували в холодильники, температура якої становила 5 °С. Продуктивність мембрани, J_v , л/(м²·год) розраховували за формулою:

$$J_v = \frac{\Delta V}{S \cdot \Delta t},$$

де ΔV – об'єм отриманого дистилляту на мембрані площею S за час Δt .

Для визначення коефіцієнта затримання мембран використовували хлорид натрію з концентрацією 1 М. В якості високомінералізованого модельного розчину шахтних вод ($\text{MgCl}_2 = 3,86 \text{ г/л}$; $\text{CaCl}_2 = 2,52 \text{ г/л}$; $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = 1,00 \text{ г/л}$; $\text{NaNO}_3 = 1,00 \text{ г/л}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1,00 \text{ г/л}$; $\text{KCl} = 1,30 \text{ г/л}$). Також селективність мембрани оцінювали за зміною електропровідності дистильованої во-

ди, яка утворюється в результаті конденсації пари в холодному контурі. Виміри електропровідності проводилися на стаціонарному лабораторному кондуктометрі Hanna Instruments HI 9032.

Коефіцієнт затримання речовини мембраною (R , %) розраховували за формулою:

$$R, \% = \left(1 - \frac{C_\phi}{C_e}\right) \cdot 100 \%,$$

де C_ϕ – концентрація речовини у фільтраті, г/дм³;
 C_e – концентрація речовини у початковому розчині, г/дм³.

Результати та їх обговорення

У роботі досліджували сформовані та промислові мембрани методами контактної дистиляції та мембранної дистиляції з повітряним прошарком. Порівнюючи ці методи та різні типи мембран, було досліджено такі транспортні характеристики, як продуктивність та селективність.

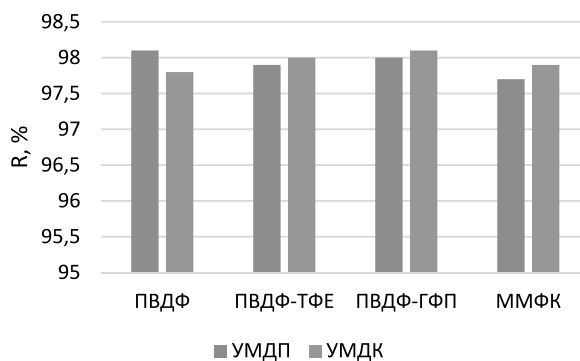


Рис. 3. Залежність селективності від типу мембрани при пропусканні розчину NaCl з концентрацією 1М

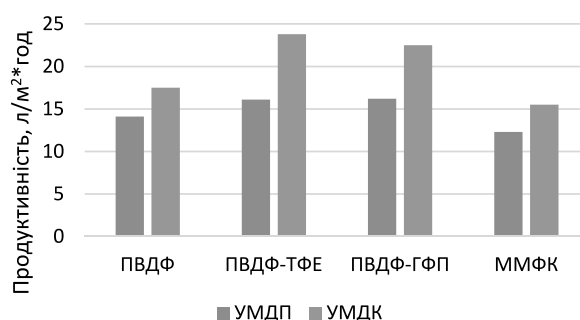


Рис. 4. Залежність продуктивності від типу мембрани при пропусканні розчину NaCl з концентрацією 1М

У першу чергу, на рис. 3 та рис. 4 видно, що мембранна дистиляція з повітряним прошарком у всьому спектрі мембран характеризується значно нижчою продуктивністю, ніж контактна мембранна дистиляція. Проте селективність обох методів

залишається на дуже високому рівні та переважає інші мембранні методи очистки для цих же об'єктів. Це досягається тим, що гідрофобна мембрана відіграє роль лише перегородки та пропускає тільки пару води, що і є ключовою перевагою МД. Також на рис. 3 та рис. 4 видно, що мембрани ПВДФ та ММФК за продуктивністю мають значно нижчі результати, ніж ПВДФ-ТФЕ та ПВДФ-ГПФ. Це може бути пов'язане з тим, що останні мають вищий показник за гідрофобністю за рахунок додаткових функціональних груп в їхній будові.

Також це можна пояснити різними значеннями товщини мембран, хоча параметри, встановлені на формувальному ножі, є незмінними. Це може бути наслідком різної в'язкості полімерів та різної енергії переходу в плинний стан.

Наступні дослідження проводилися зі зразками, які мали найкращі показники, а саме ПВДФ-ТФЕ та ПВДФ-ГПФ. У ході експерименту було досліджено зміну продуктивності та селективності в різних температурних режимах. Початкова нижня температурна межа залишалася сталою і становила 15 °С, тоді як верхні температури коливалися в межах 60–90 °С з кроком у 10 °С. Крізь мембрани ПВДФ-ТФЕ та ПВДФ-ГПФ пропускали розчин NaCl із концентрацією 1М (рис. 5, 6).

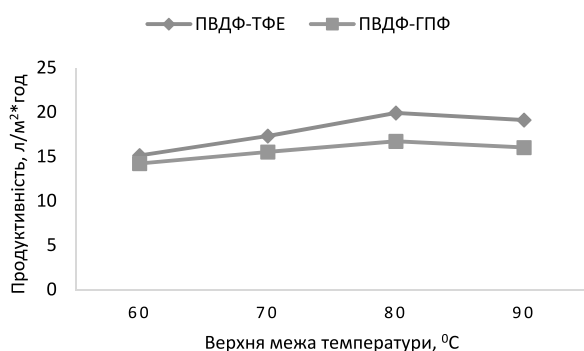


Рис. 5. Залежність продуктивності від температури при пропусканні розчину NaCl з концентрацією 1М крізь ПВДФ-ТФЕ та ПВДФ-ГПФ мембрани

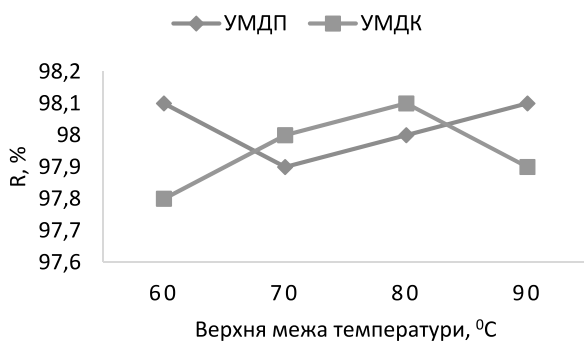


Рис. 6. Залежність селективності від температури при пропусканні розчину NaCl з концентрацією 1М крізь ПВДФ-ТФЕ та ПВДФ-ГПФ мембрани

Із рисунку 5 можна зробити висновок, що при збільшенні різниці температур по різні боки мембрани спостерігається значне підвищення продуктивності. Також з графіку видно, що при верхній температурній межі у 90 °С продуктивність знизилась. Скоріше за все, це є результатом температурної поляризації, оскільки нижня температурна межа в експерименті зафіксована, а при збільшенні верхньої температурної межі температура в холодному колі підвищується, і за рахунок надмірного нагрівання (до 90 °С) різниця температур стає меншою. Отже, можна припустити, що при помірному додатковому охолодженні продуктивність зросте. При цих параметрах експерименту оптимальною верхньою температурною межею є 80 °С, тим більше, що ця температура легше досягається за рахунок відпрацьованого тепла. На рисунку 6 ми бачимо, що селективність у всьому спектрі температур дуже висока і змінюється без усяляких залежностей в межах похибки.

Із метою максимального наближення до практичних умов знесолення було приготовлено модельний розчин шахтних вод, який пропускали через установку УМДК при оптимальній верхній температурній межі 80 °С. На рисунку 7 показано, що продуктивність процесу із використанням мембрани на основі ПВДФ-ТФЕ прогнозовано вища, ніж при використанні мембрани на основі ПВДФ-ГПФ, що доводить її переваги перед мембранами на основі інших полімерів. Також помітно, що за тієї ж самої оптимальної температурної межі продуктивність знизилась. Це пояснюється вищою вихідною концентрацією модельного мультикомпонентного розчину.

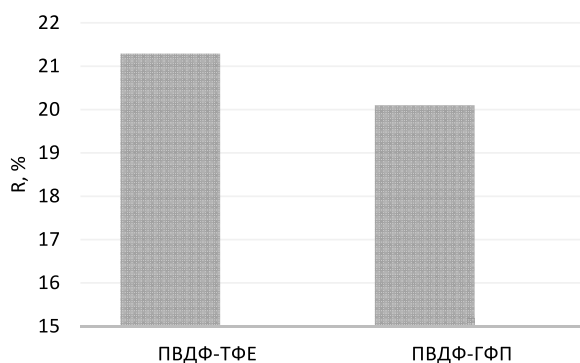


Рис. 7. Залежність продуктивності від типу мембрани при пропусканні високомінералізованого модельного розчину шахтних вод

Висновки

У результаті виконаної роботи було розроблено методики отримання гідрофобних мембран із флуорувмісних полімерів для очищення високо-

концентрованих модельних розчинів шахтних вод із застосуванням методів контактної мембранної дистиляції та мембранної дистиляції з повітряним прошарком.

Список літератури

1. Виговська Д. Д. Шахтні води як природний водний ресурс. Досвід їх використання / Д. Д. Виговська, Е. Н. Хатюшин // Збірка доповідей VIII Міжнародної наукової конференції аспірантів і студентів. – 2009. – Т. 2. – С. 158.
2. Дорошенко Т. Г. Снижение загрязненности шахтных вод в подземных условиях как фактор повышения экологической безопасности угольного производства / Т. Г. Дорошенко, Е. С. Маглак // Проблемы экологии. – 2008. – № 1–2. – С. 17.
3. Брик М. Т. Мембранная дистиляция / М. Т. Брик, Р. П. Нигматулин // Успехи химии. – 1994. – № 63. – С. 1114–1129.
4. El-Bourawi M. S. A framework for better understanding membrane distillation separation process / M. S. El-Bourawi // Journal of Membrane Science. – 2006. – Vol. 285 (1–2). – P. 4–29.
5. Ohta K. Experiments on sea water desalination by membrane distillation / K. Ohta, K. Kikuchi, I. Hayano // Desalination. – 1990. – № 78. – P. 1–12.
6. Khayet M. Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review / M. Khayet // Advances in Colloid and Interface Science. – 2011. – Vol. 164. – P. 56–88.
7. Abdullah Alkhdhiri. Membrane distillation: A comprehensive review / Abdullah Alkhdhiri, Naif Darwish, Nidal Hilal // Desalination. – 2011. – doi:10.1016/j.desal.2011.08.027.
8. Формування мембран із флуоромісних полімерів / А. В. Горобець, П. В. Вакулук, К. В. Бутенко, А. Ф. Бурбан // Наукові записки НаУКМА. – 2007. – Т. 66. Хімічні науки і технології. – С. 19–26.
9. García-Payo M. C. Effects of PVDF-HFP concentration on membrane distillation performance and structural morphology of hollow fiber membranes / M. C. García-Payo, M. Essalhi, M. Khayet // Journal of Membrane Science. – 2010. – Vol. 347. – P. 209–219.
10. Park H. H. Absorption of SO₂ from flue gas using PVDF hollow fiber membranes in a gas-liquid contactor / H. H. Park H, B. R. Deshwal, I. W. Kim // Journal of Membrane Science. – 2008. – Vol. 319. – P. 29–37.
11. Hou D. Fabrication and characterization of hydrophobic PVDF hollow fiber membranes for desalination through direct contact membrane distillation / D. Hou, J. Wang, D. Qu // Separation and Purification Technology. – 2009. – Vol. 69. – P. 78–86.
12. García-Payo M. C. Preparation and characterization of PVDF-HFP copolymer hollow fiber membranes for membrane distillation / M. C. García-Payo, M. Essalhi, M. Khayet // Desalination. – 2009. – Vol. 245. – P. 469–473.
13. Cao J. H. Structure and ionic conductivity of porous polymer electrolytes based on PVDF-HFP copolymer membranes / J. H. Cao, B. K. Zhu, Y. Y. Xu // Journal of Membrane Science. – 2006. – Vol. 281. – P. 446–453.
14. Sundaram N. T. Microstructure of PVDF-co-HFP based electrolyte prepared by preferential polymer dissolution process / N. T. Sundaram, A. Subramania // Journal of Membrane Science. – 2007. – Vol. 289. – P. 1–6.

P. Vakuliuk, V. Petruk, D. Filatova, I. Sergiichuk, A. Burban

OBTAINING OF FLUORINE-CONTAINING MEMBRANES FOR PURIFICATION OF MINE WATER SOLUTIONS WITH USAGE OF MEMBRANE DISTILLATION

The methods of obtaining of hydrophobic fluorine-containing membranes were developed. These membranes are used for purification of highly concentrated mine water solutions with usage of contact membrane distillation and air-gap membrane distillation.

Keywords: fluorine-containing membranes, membrane distillation, mine water, phase inversion, formation of membranes.

Матеріал надійшов 23.01.2014